

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2005/101911 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **H05B 33/14**, 33/12, C09K 11/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004662

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板井 雄一郎 (ITAI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITOH, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) Abstract: An organic EL device comprising an anode, a hole injection layer, a hole transport layer, a blue light-emitting layer, a hole blocking layer, an electron transport layer, and a cathode formed sequentially on a glass substrate wherein the chromaticity of blue is enhanced while prolonging the lifetime by composing the electron transport layer of an electron transport material and a light-emitting material having a peak wavelength of emission spectrum longer than 555 nm, consuming holes by the light-emitting material and suppressing deterioration of the electron transport material.

(57) 要約: 本発明は、ガラス基板上に、陽極と、正孔注入層と、正孔輸送層と、青色発光層と、正孔ブロッキング層と、電子輸送層と、陰極とを順次形成した有機 EL 素子において、電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が 555 nm よりも大きい発光材料とから構成し、発光材料で正孔を消費し、電子輸送材料の劣化を抑制して、青の色度を向上させると共に、長寿命化を図る。

WO 2005/101911 A1

- 1 -

## 明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

5

## 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに係り、特に陽極と陰極の間に青色発光する青色発光層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

10

## 背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機エレクトロルミネッセンス素子を「有機EL素子」と称する。）は、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、液晶素子と比較して印加電圧を大幅に低減できるためフラットディスプレイ等の各種表示装置での利用が注目されている。

15

このような有機EL素子には、発光層が設けられており、発光層の陰極側には、発光層に電子を輸送する電子輸送層が形成されている。発光層には、青色発光する青色発光層や、赤色発光する赤色発光層や、緑色に発光する緑色発光層等がある。

20

このうち青色発光層を備えた有機EL素子は、赤色発光層又は緑色発光層を備えた有機EL素子と比較して、青色発光層が青色発光する際に大きなエネルギーを必要とするため、青色発光層で発光に寄与しない正孔が電子輸送層に移動しやすい。電子輸送層に移動した正孔は、電子輸送層に含まれる有機物と結びついて正イオンとなり、電子輸送層を劣化させると言われている。そのため、時間の経過と共に青色発光層の青色発光の輝度が低下し、有機EL素子の寿命が短くなるという問題がある。

25

また、電子輸送層に移動した正孔が電子と再結合し、電子輸送層が青のピーク波長に近い波長領域で青以外の色で発光することにより、青色発光層の発光色で

ある青の色度が低下するという問題がある。

- ここで、色度について説明する。図1は、XYZ表色系による色度座標を示した図である。色度とは、CIE（国際照明委員会）のXYZ表色系による2次元の色度座標上の（ $x$ ， $y$ ）で示されるものである。この色度（ $x$ ， $y$ ）は、発光
- 5    スペクトル分布から求められる。図1には、赤の理想的な色度点A、青の理想的な色度点B、及び緑の理想的な色度点Cを示している。ディスプレイでは、赤、青、緑の3原色の発光色のそれぞれの色度が高く、3色の色度点を結んだ三角形の面積（色再現範囲）が広いことが望まれる。色度が高いとは、赤、青、緑の3原色がそれぞれの理想的な色度点A，B，Cに近づくことである。青の場合は、
- 10     $y$ 座標の値が0に近いほど良好な色度を得ることができる。

赤色発光層を備えた有機EL素子では、赤色発光層の陰極側に隣接する電子輸送層に赤色発光材料を含有させ、赤色発光層で発光に寄与しない正孔と電子とを赤色発光材料で再結合させ、赤色発光層と同じ赤色に発光させて、赤の色度の向上を図る技術が提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

- 15    しかし、青色発光層を備えた有機EL素子に、上記手法を適用すると、電子輸送層に青色発光する青色発光材料を含有させる必要があるが、青色発光材料のエネルギーギャップは大きいため、青色発光材料を発光させるためには、電子輸送層のエネルギーギャップを青色発光材料のエネルギーギャップよりも大きくする必要があるので、電子輸送層を構成する電子輸送材料の選定に大きな制限ができてしまうという問題がある。
- 20

他の従来技術としては、発光層と電子輸送層との間に正孔ブロッキング層を設け、発光層を越えて陰極側に移動する正孔を正孔ブロッキング層でせき止めて、電子輸送層での発光を抑制して、発光層の発光色の色度の向上を図る技術が提案されている（例えば、下記特許文献2参照。）。

- 25    しかしながら、上記正孔ブロッキング層により電子輸送層に移動する正孔を完全にせき止めることは困難であるため、正孔ブロッキング層を越えて電子輸送層に移動した正孔が電子と再結合して、青のピーク波長の近傍で、電子輸送層が青以外の色で発光して、青色発光層の発光色である青の色度が低下してしまうという問題がある。また、電子輸送層に移動した正孔により、電子輸送層が劣化され、

電子輸送層の電子を輸送する機能が低下し、時間の経過と共に青の輝度が低下し、有機EL素子の寿命が短くなってしまいうという問題がある。

特許文献1 特開平10-231479号公報

5 特許文献2 特願平10-2986号公報

#### 発明の開示

そこで本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、青の色度を向上させ、長寿命化を図る有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括的課題とする。

10 本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロッキング層と、前記正孔ブロッキング層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

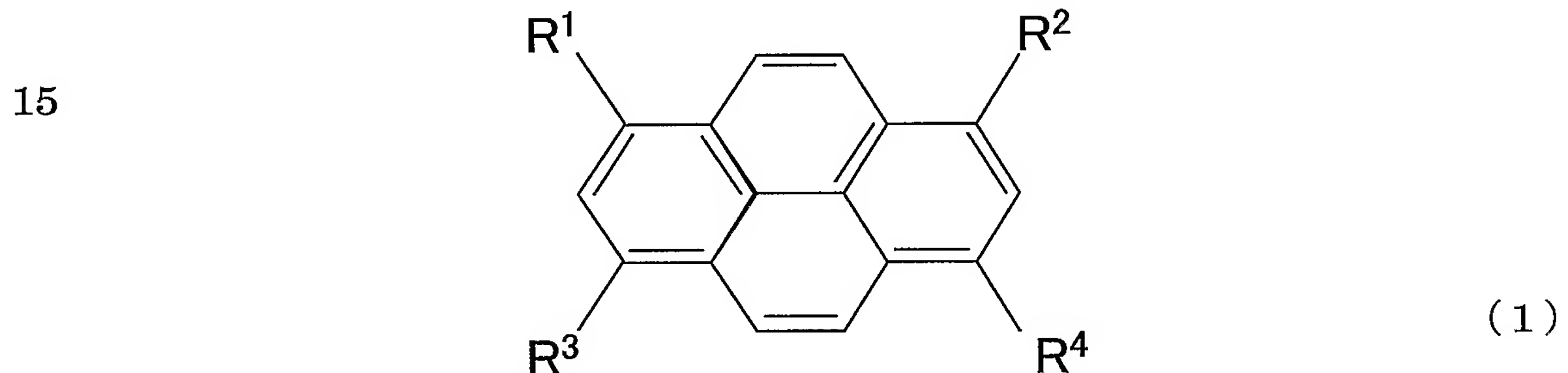
15 本発明によれば、正孔ブロッキング層の陰極側に形成された電子輸送層に、発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料が含有されている。これにより、正孔ブロッキング層を越えて電子輸送層に移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させ、555nmよりも大きい波長で発光させる。人が視感し難い555nmよりも大きい波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、正孔を消費し、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を図ることができる。

25 前記発光材料のエネルギーギャップは、前記電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さくてもよい。正孔ブロッキング層を越えて電子輸送層に移動した正孔が、電子輸送材料よりもエネルギーギャップの小さい発光材料に蓄積されやすくなり、電子輸送材料に蓄積される正孔の数が減少する。その結果、電子輸送材料での正孔と電子との再結合が抑制され、有機エレクトロルミネッセンス素子の

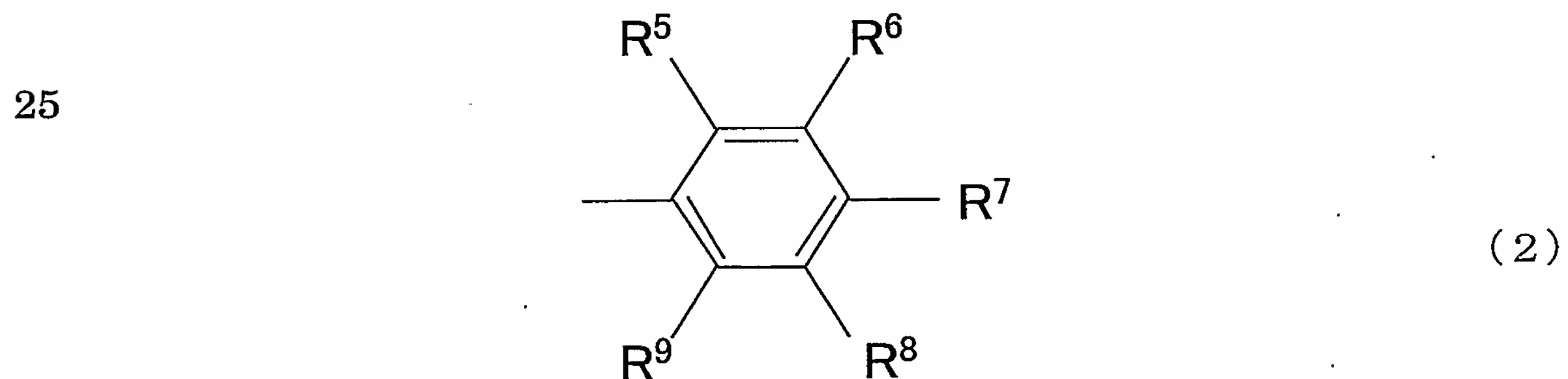
長寿命化を図ることができる。

また、前記発光材料には、Chloro[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrinato]Iron(3価)、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィンニッケル(2価)、及び4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyranからなる群のうちの少なくとも1種からなる材料を用いても良い。

前記青色発光層の材料には、下記一般式(1)で示される1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を含有してもよい。但し、下記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式(2)で示される基を表す。



20 但し、下記一般式(2)中、 $R^5 \sim R^9$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。





- 5 -

青色発光層は1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を含有するため、青色光の発光効率、発光輝度、及び色純度等に優れ、有機エレクトロルミネッセンス素子の長寿命化を図ることができる。

本発明の他の課題は、上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える  
5 有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することにある。

本発明によれば、青の色度を向上させ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの長寿命化を図ることができる。

また、青色発光層による青色発光を緑色と赤色とに変換する色変換層を備えて、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイをフルカラー表示させても良い。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、XYZ表色系による色度座標を示した図である。

図2は、本発明の第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

図3は、第1実施例、第2実施例及び比較例の有機EL素子の発光スペクトル  
15 の相対分布を示した図である。

図4は、図3に示した発光スペクトルの波長が500nm～780nm付近を拡大した図である。

図5は、評価開始直後と200時間経過後における有機EL素子の青色発光に関する相対輝度及び色度を示した図である。

20 図6は、本発明の第2の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（有機ELディスプレイ）の概要構成を示した斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

25 （第1の実施の形態）

図2は、第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図2に示すように、有機EL素子10は、ガラス基板11上に、陽極12と、正孔注入層13と、正孔輸送層14と、青色発光層15と、正孔ブロッキング層16と、電子輸送材料と発光スペクトルのピーク波長が555nmよりも大きい発光材料とにより構成

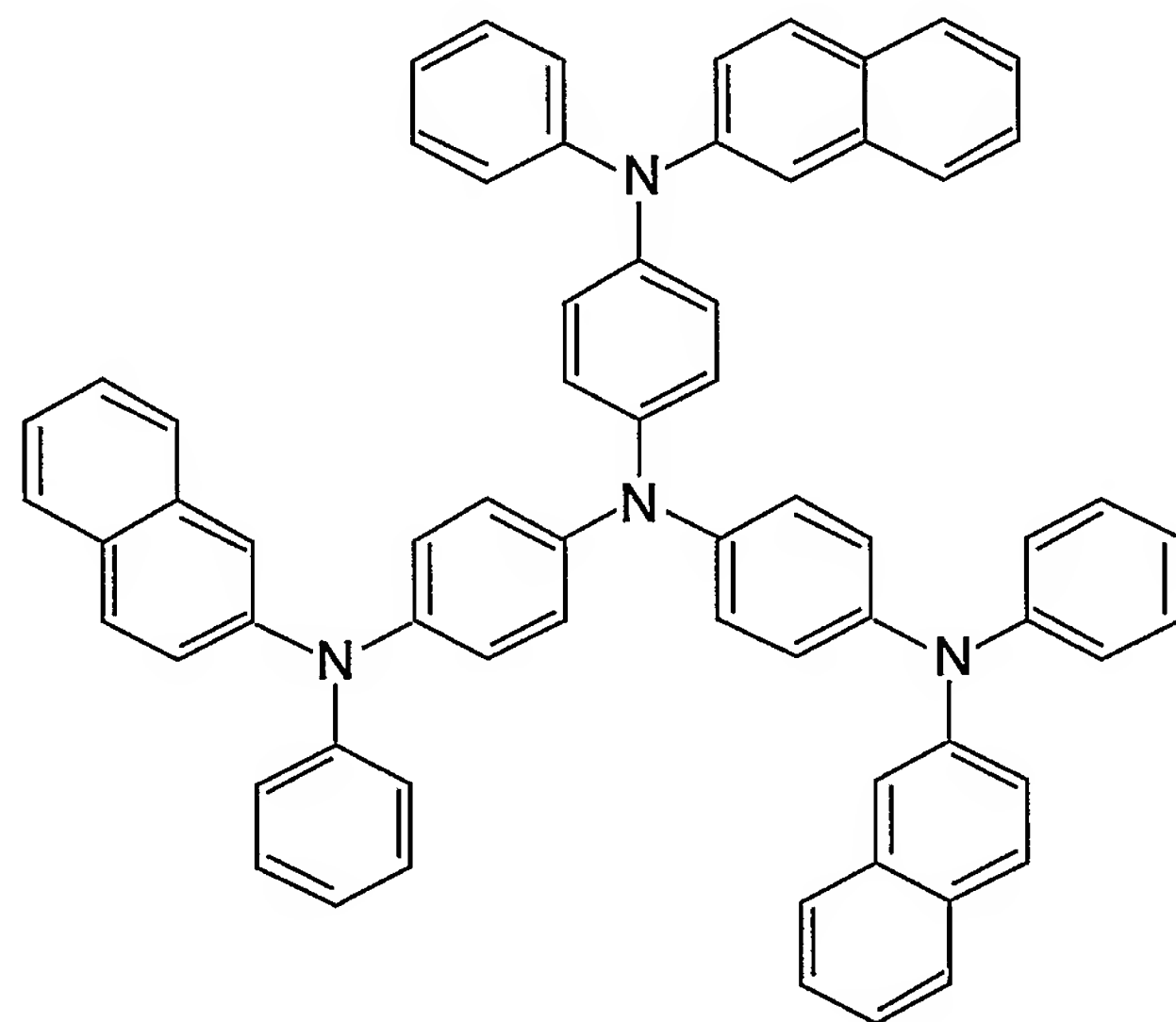
- 6 -

された電子輸送層 17 と、陰極 18 とが順次形成された構成となっている。

有機 EL 素子 10 は、10 nm ～ 1000 nm 程度の膜厚を有している。1000 nm よりも厚いと、青色発光層 15 で発せられた光が遮蔽されてしまい 10 nm より薄いと青色発光層 15 自体の厚さが過度に薄くなり、輝度が不足してしまう。

陽極 12 と陰極 18 とは、有機 EL 素子 10 の所望の位置に電圧を印加するための電極であり、陽極 12 は、例えば、ITO や IZO (Indium Zinc Oxide) などを用いることができ、陰極 18 は、例えば、Al/LiF 電極や Ag/Mg 電極などを用いることができる。

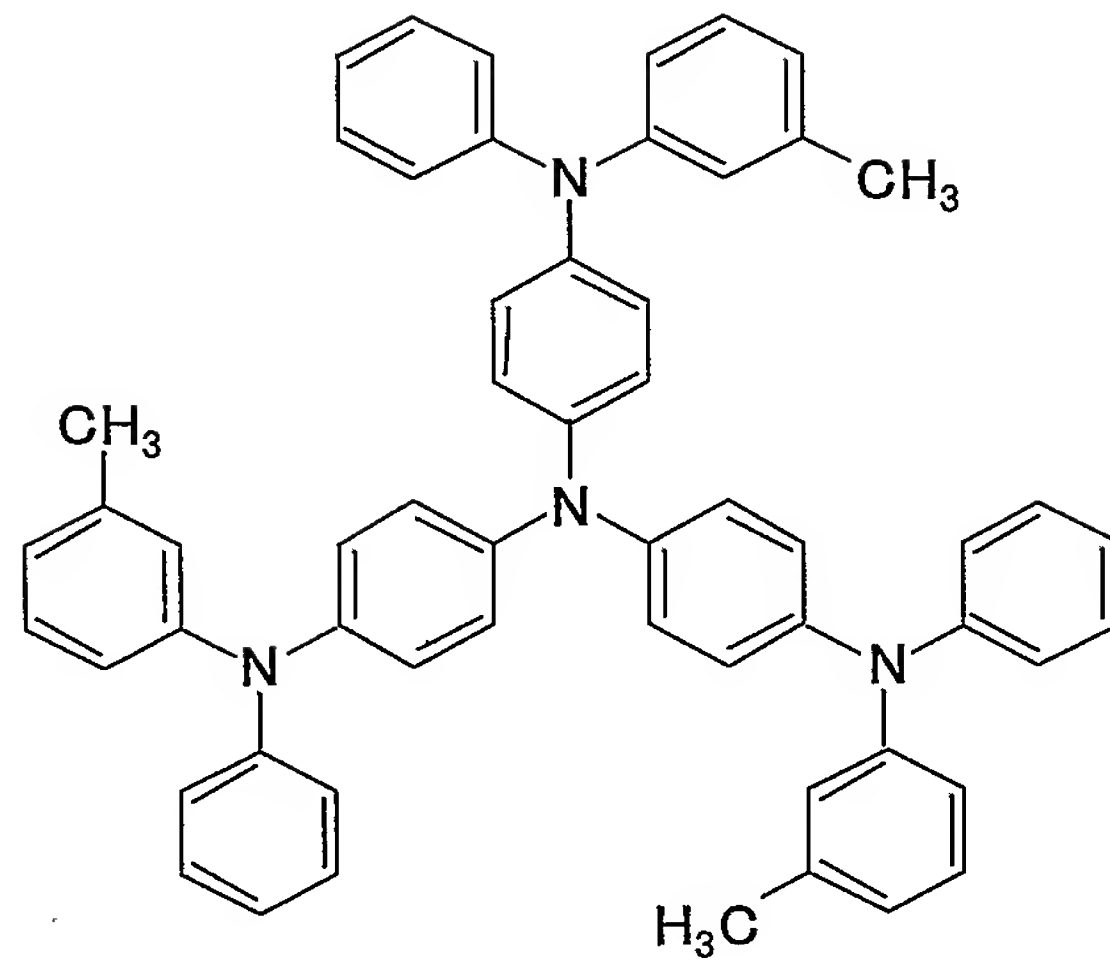
10 正孔注入層 13 には、例えば、下記式 (3) に示した 2-TNATA (バンドー化学社製)、下記式 (4) に示した m-MTDATA (バンドー化学社製)、銅フタロシアニン、ポリアニリンなどを用いることができる。正孔注入層 13 の厚さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1 ～ 100 nm 程度が好ましく、5 ～ 50 nm がより好ましい。なお、正孔  
15 注入層 13 は、設けても良く、設けなくても良い。



(3)

- 7 -

5

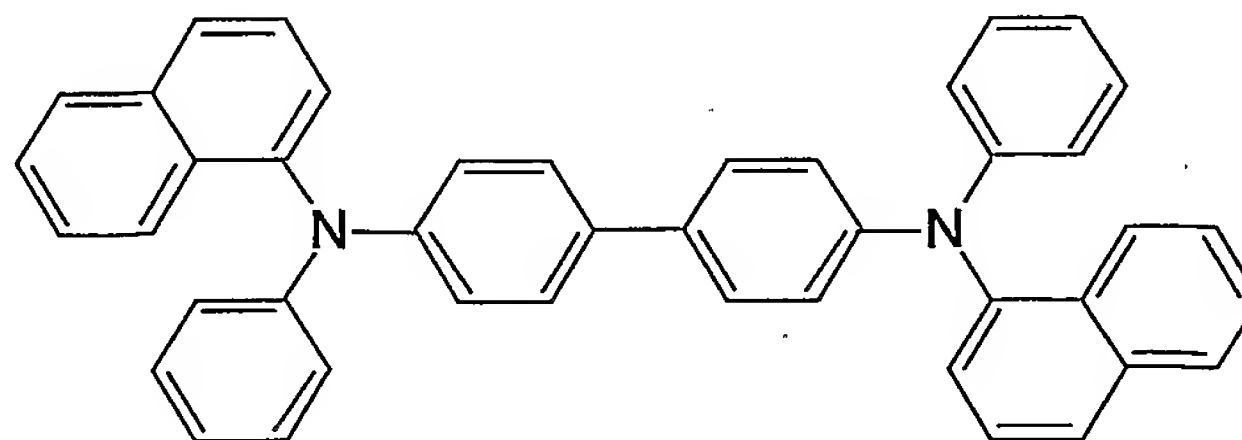


(4)

- 10 正孔輸送層 1 4 は、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン、芳香族ジメチリジン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカゾール）、アニリン系共重合体、チオフェオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜等を用いることができる。これらは、1 種単独で使用しても良いし、2 種類以上を併用しても良い。より具体的には、下記式（5）に示される  $\alpha$ -NPD（東洋インキ社製）、E
- 15
- 20 L-022（保土谷化学工業社製）などを用いることができる。

正孔輸送層 1 4 の膜厚は、1 nm～100 nm の範囲に設定され、有機 EL 素子を構成する層の数と有機 EL 素子 10 の全体の厚さに応じて適宜選択される。なお、正孔輸送層 1 4 は、設けても良く、設けなくても良い。

25

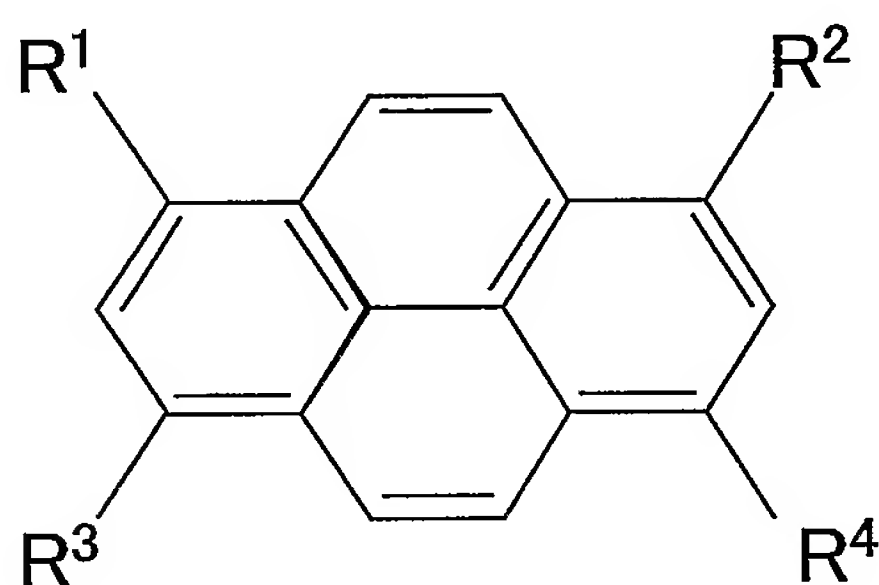


(5)



青色発光層 15 は、ホスト材料と、青色発光するための発光材料とから構成されている。発光材料としては、例えば、下記一般式 (1) に示される 1, 3, 6-四置換ピレン化合物を用いることができる。

5



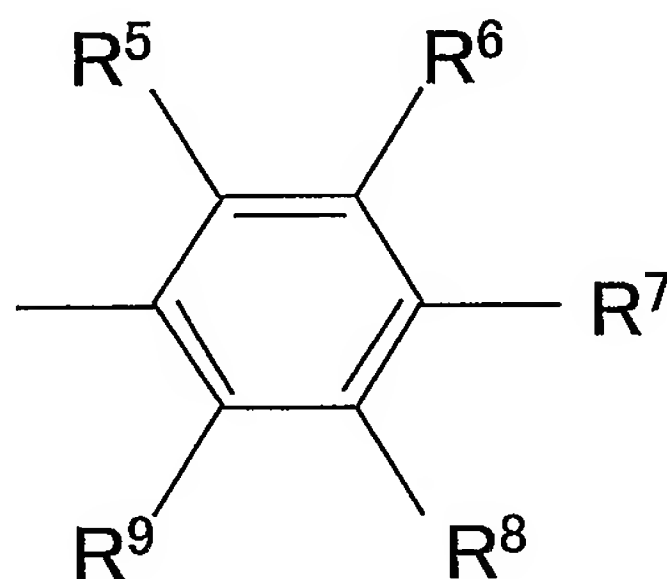
(1)

10

但し、前記一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^4$  は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式 (2) で示される基を表す。但し、下記一般式 (2) 中、 $R^5 \sim R^9$  は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも 1 つが置換又は無置換のアリール基を表す。

15

20



(2)

青色発光層 15 に 1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を含有させることで、青色光の発光効率、発光輝度、及び色純度を向上させ、有機 EL 素子 10 の長寿命化を図ることができる。

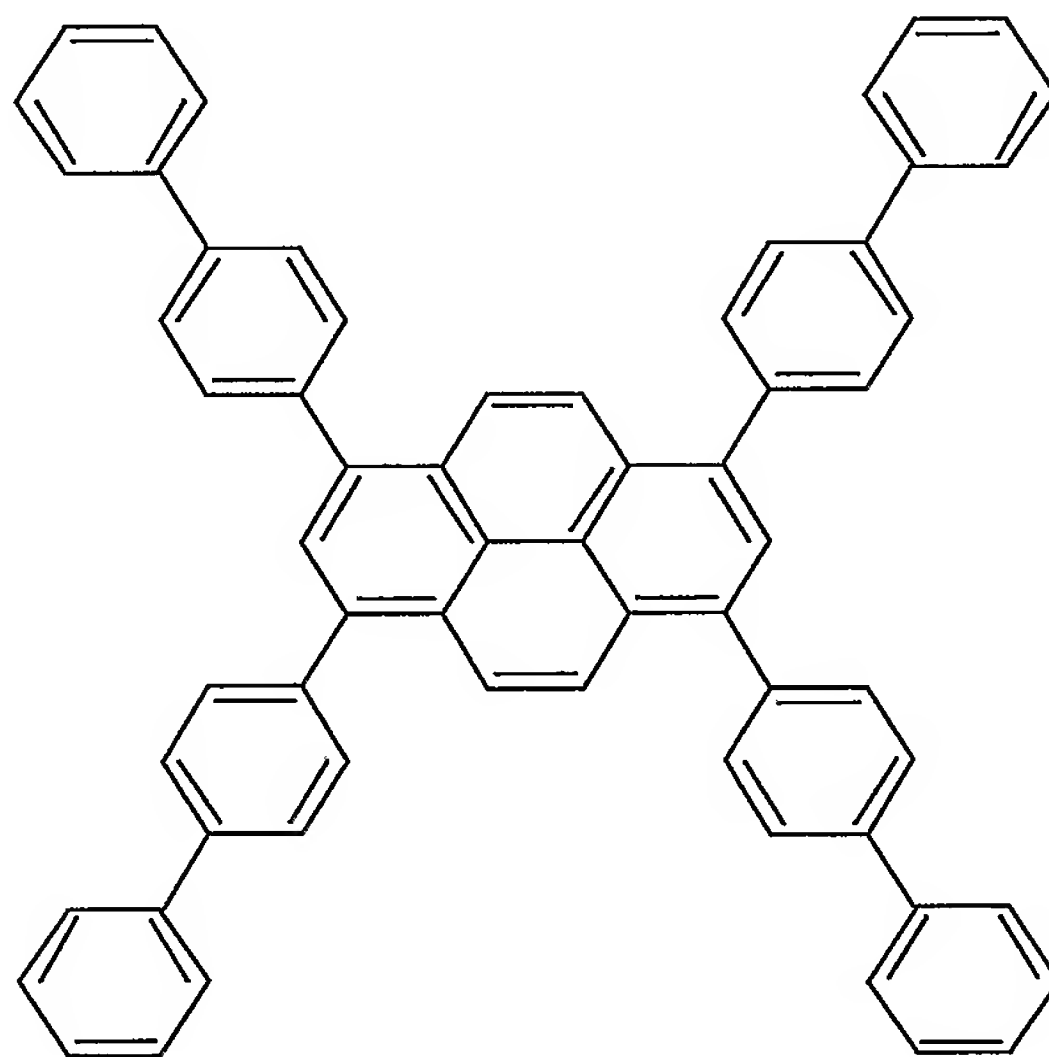
25

1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物としては、例えば、下記式 (6) に示される 1, 3, 6, 8-テトラ (4-ビフェニル) ピレン、下記式 (7) に示される 1, 3, 6, 8-テトラ (4-ジベンゾフラニル) ピレン、下記式 (8) に

示される1, 3, 6, 8-テトラ(4-ジベンゾチオニル)ピレンからなる群のうちの少なくとも1種を用いることができる。青色発光層15の膜厚は、1 nm ~ 100 nmの範囲内で適宜選択される。なお、青色発光する発光材料は、公知の青色発光材料を用いることができ、特に限定されない。また、ホスト材料には、  
5 例えば、下記式(9)に示される4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニル(CBP)を用いることができる。

10

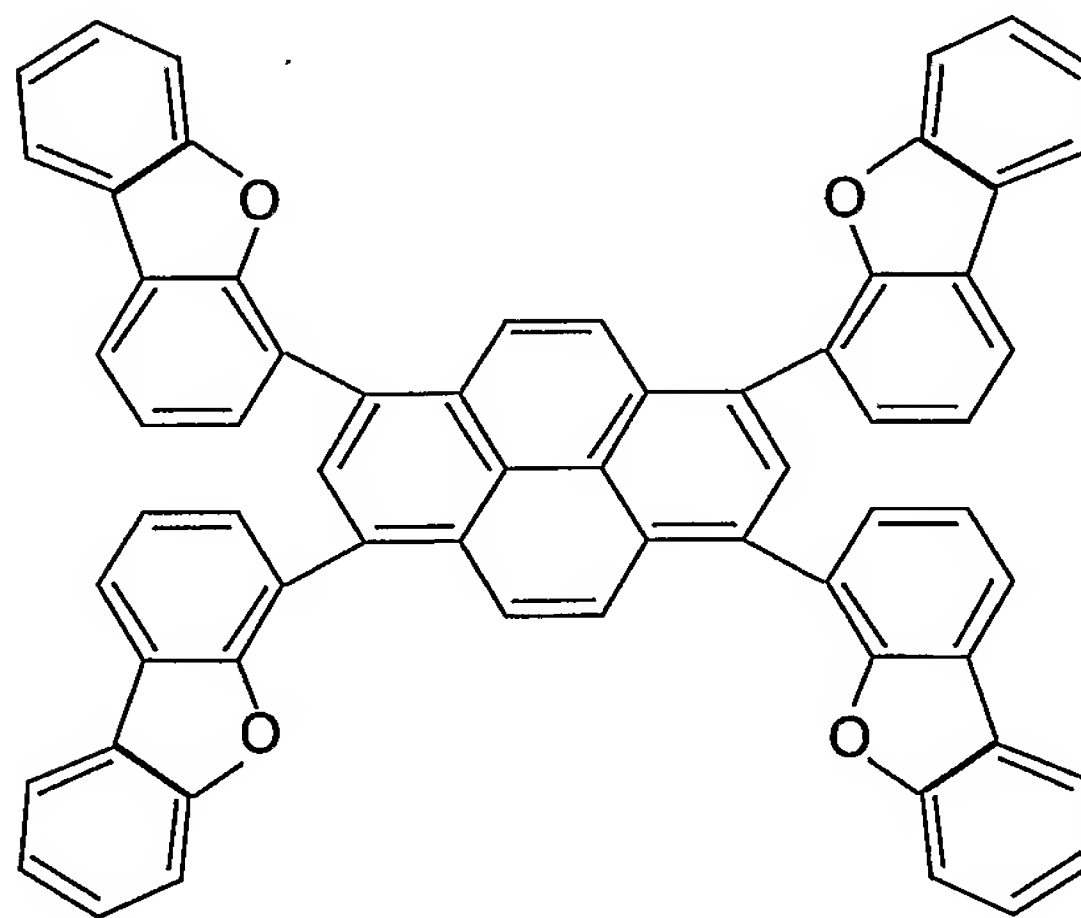
15



(6)

20

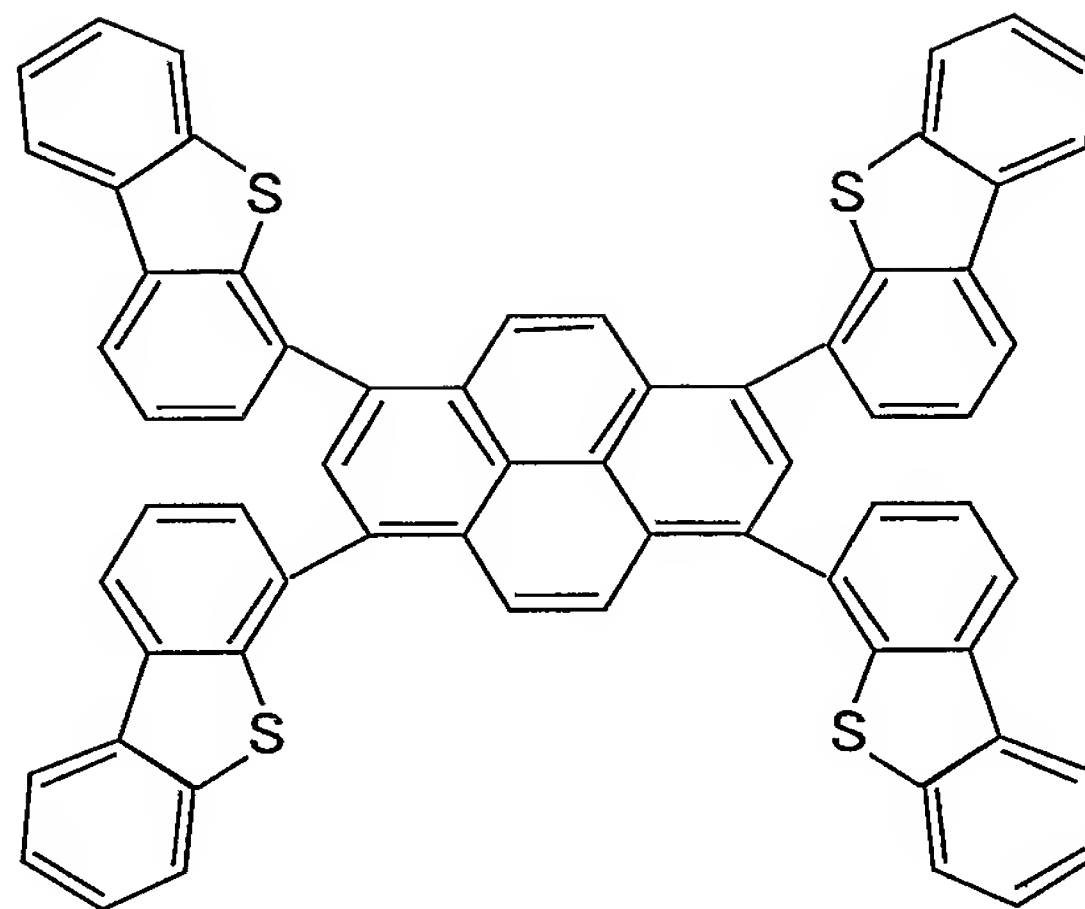
25



(7)

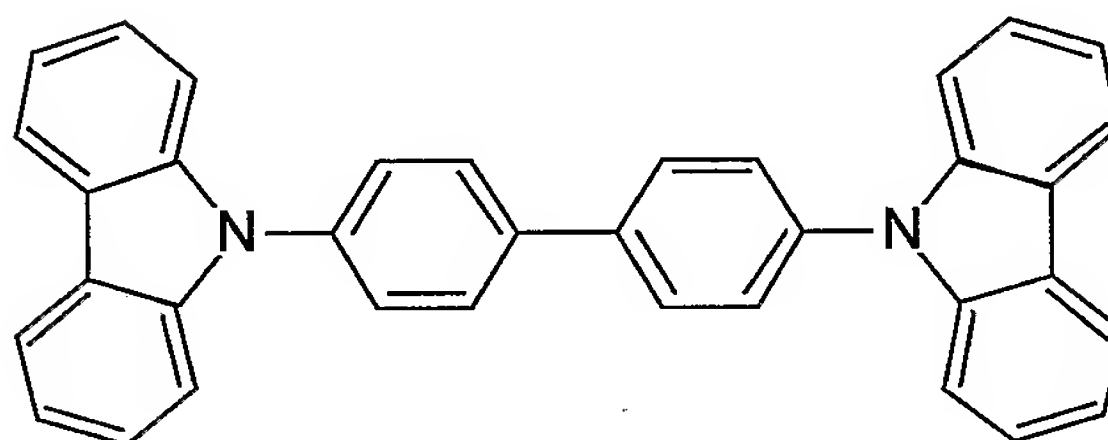
5

10



(8)

15



(9)

20 次に、1，3，6，8－四置換ピレン化合物の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、以下に示す方法が好適に挙げられる。

まず、1当量のピレンと4当量のハロゲンとの反応により、1，3，6，8－四ハロゲン化ピレンを合成する。四ハロゲン化は、ピレンの反応性により1，3，  
25 6，8位置に起こり易い。ハロゲン化反応の方法としては、Annalen der Chemie 531巻、81ページに記載のように、溶媒に溶解したピレンにハロゲンの単体を加える一般的な芳香族炭化水素のハロゲン化手法と同様な方法が好適に挙げられる。前記ハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが次段階の反応を行う上では有利であるが、これらの中でも特に塩素、臭素等はハロゲ

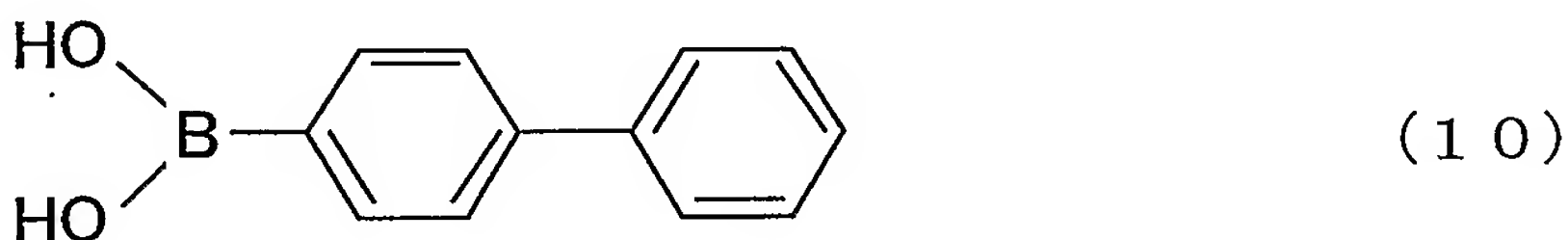
- 11 -

ン化反応が容易である点で好ましい。

次に、1, 3, 6, 8-四ハロゲン化ピレンと、所望する化合物に対応するアリールボロン酸とを、触媒及び塩基の存在下で加熱し、所謂「鈴木カップリング」として知られる反応により、1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物が得られる。

- 5      なお、前記触媒としては、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）等のパラジウム化合物等を使用することができる。また、前記塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム-*t*-ブトキシド等のナトリウムアルコキシド等を使用することができる。

- 10      1, 3, 6, 8-テトラ（4-ビフェニル）ピレンの製造方法については、公知の製造方法を用いることができる。以下に、一例として、上記手法を用いて、1, 3, 6, 8-テトラ（4-ビフェニル）ピレンを製造する場合の製造方法について説明する。まず、ピレンと臭素との反応により、1, 3, 6, 8-テトラブロモピレンを合成する。そして、1, 3, 6, 8-テトラブロモピレンに対し、4.4倍当量の下記式（10）に示される4-ビフェニルボロン酸、10  
15      倍当量の炭酸ナトリウムの2mol/l水溶液、及び0.12倍当量のテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）を加え、ベンゼンを溶媒として3時間加熱還流し、反応させる。そして、反応終了後、冷却し、反応液を水で数回洗浄した後、ベンゼンを留去する。その後、残留した油状物をメタノールで洗浄した後、THF-メタノールで再結晶することにより反応粗生成物を得る。こ  
20      の反応性生物を真空昇華により精製することにより、1, 3, 6, 8-テトラ（4-ビフェニル）ピレンが合成される。



正孔ブロッキング層16は、陽極12から陰極18へ向かって移動する正孔を規制する機能を有しているものが好ましい。正孔ブロッキング層16の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。正孔ブロッキ

ング層 16 には、例えば、アルミニウムヒドロキシキノリンーオキシビフェニル錯体（以下、「BA1q」と称する。）を用いることができる。

正孔ブロッキング層 16 の厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常 1 ~ 500 nm 程度であり、10 ~ 50 nm が好ましい。

このような正孔ブロッキング層 16 を設けることにより、青色発光層 15 で青色発光に寄与しなかった正孔のうちの一部がせき止められる。

電子輸送層 17 は、電子の輸送能力の高い電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が 555 nm よりも大きい発光材料等から構成されている。ピーク波長が 555 nm の光（緑色光）は、人間の目が最も視感しやすく、いわゆる視感度が高い。ピーク波長 555 nm から短波長側（青色光側）又は長波長側（赤色光側）に発光スペクトルの波長がシフトするにつれて、徐々に視感度は低下する。視感度とは、人間の目で見た際の視認具合を示した感度のことであるので、視感度が低い光が混ざっていても青の色度に対する影響は抑制される。

青のピーク波長は、555 nm よりも短波長側の 460 nm 付近に存在する。したがって、上記のように、青のピーク波長から離れた波長にピークを有し、かつ人の視感度の低い波長領域で発光する発光材料を電子輸送材料に含有させることにより、正孔ブロッキング層 16 を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させて、人が視感し難い 555 nm よりも大きい波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、発光材料で正孔を消費し、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機 EL 10 素子の長寿命化を図ることができる。

また、発光材料のエネルギーギャップが、電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さい材料を選択することが好ましい。正孔が発光材料により一層消費されやすくなり、電子輸送材料に蓄積される正孔の数が減少する。

発光材料は、例えば、電子輸送層 17 の体積に基づいて、0.01 ~ 50 vol % の範囲内で、電子輸送材料に含有させる。発光材料は、電子輸送材料の電子移動度の低下を抑制する点から、0.1 ~ 10 vol % の範囲内で含有させることが好ましい。

発光材料には、例えば、ポルフィレン系の発光材料である Chloro [2,

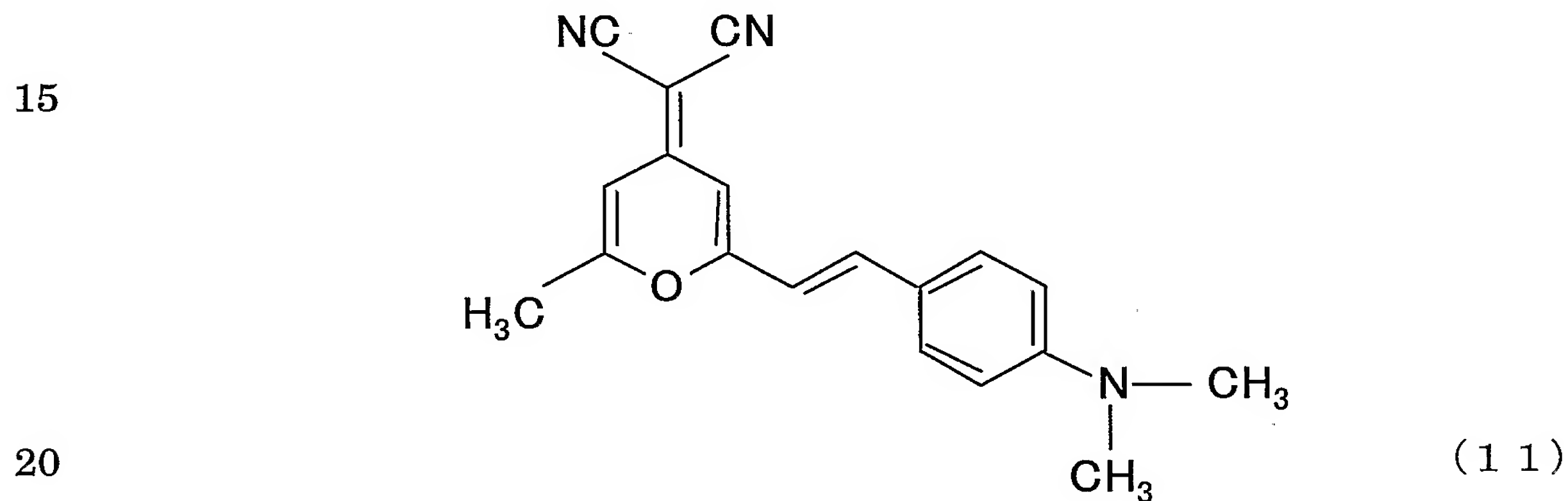


- 13 -

3, 7, 8, 12, 13, 17, 17-octaethylporphyrinato] Iron (3価) (関東化学社製)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-ポルフィンニッケル (2価) (関東化学社製)、下記式 (11) に示される 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM誘導体) からなる群のうちの少なくとも1種からなる発光材料を用いることができる。

電子輸送層 17 の厚さは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常 1 ~ 500 nm 程度であり、10 ~ 50 nm が好ましい。

また、上記発光材料を適用する場合、電子輸送材料には、例えば、Alq (アルミニウムキノリン錯体) を用いることができる。電子輸送層 17 は、電子輸送材料と発光材料とを共蒸着することで形成される。なお、電子輸送層 17 は、単層でもよく、2つ以上の層を積層してもよい。



上記有機EL素子 10 の各層 12 ~ 18 は、蒸着法、湿式成膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシー) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法などのいずれかの方法により好適に形成される。上記有機EL素子 10 の各層 12 ~ 18 は、例えば、真空蒸着法により圧力を  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、ガラス基板 11 の温度を室温にして形成される。

本実施の形態によれば、上述した有機EL素子10は、正孔ブロッキング層16の陰極18側に、電子輸送材料と電子輸送材料よりもエネルギーギャップが小さく、かつ555nmよりも大きい波長の光を発光する発光材料とからなる電子輸送層17を設けることにより、正孔ブロッキング層16を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させて、人が視感し難い555nmよりも大きい波長の光を発光させることで、青の色度への影響を抑制し、発光材料で正孔を消費して、電子輸送材料の劣化を抑制して、有機EL素子10の長寿命化を図ることができる。なお、電子輸送層17の陰極18側に発光材料を含有しない電子輸送層を設けた構成としても良い。

#### 10 [第1実施例]

第1実施例の有機EL素子を以下のように形成した。ガラス基板上に、真空蒸着法により、陽極にITO電極を膜厚150nmと、正孔注入層にアクセプタとしてF4-TCNQ (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) を0.1vol%含有させた2-TNATA層を膜厚140nmと、正孔輸送層に $\alpha$ -NPD層を膜厚10nmと、青色発光層には1, 3, 6, 8-テトラ(4-ビフェニル)ピレンが10vol%含有されたホスト材CBPを膜厚20nmと、正孔ブロッキング層にBA1qを膜厚10nmと、電子輸送層には電子輸送材料に発光材料であるChloro[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrinato]Iron (3価) (関東化学社製) を1vol%含有させたAlq (エネルギーギャップ2.73eV) を膜厚20nmと、陰極にフッ化リチウム膜が膜厚0.5nmとAl膜が膜厚100nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。Chloro[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrinato]Iron (3価) は、後述するように赤色から赤外領域で発光する発光材料であり、そのエネルギーギャップはAlqのエネルギーギャップ(2.73eV)よりも小さい。

#### [第2実施例]

第2実施例の有機EL素子は、第1実施例の有機EL素子で用いた発光材料の代わりに、赤色発光する発光材料である5, 10, 15, 20-テトラフェニル

ーポルフィンニッケル（2価）を用いた以外は第1実施例と同様とした。なお、5, 10, 15, 20-テトラフェニルーポルフィンニッケル（2価）は、Alq（エネルギーギャップ2.73 eV）に1 vol %含有させた。なお、後述する図4に示すように、5, 10, 15, 20-テトラフェニルーポルフィンニッケル（2価）のピーク波長は655 nmに現われることから、5, 10, 15, 20-テトラフェニルーポルフィンニッケル（2価）のエネルギーギャップが、Alqのエネルギーギャップ（2.73 eV）よりも小さい。

[比較例]

比較例の有機EL素子は、第1実施例の電子輸送層をAlqのみ（膜厚20 nm）で形成した以外は、第1実施例と同様とした。

[発光スペクトル、色度、及び輝度の評価]

第1実施例、第2実施例及び比較例の有機EL素子について、発光スペクトルの相対分布について測定した。発光スペクトルは、発光スペクトルが測定できる輝度計装置、例えば、ミノルタ社製CS1000を用いて大気中で測定した。

図3は、第1実施例、第2実施例及び比較例の有機EL素子の発光スペクトルの相対分布を示した図である。図4は、図3に示した発光スペクトルの波長が500 nm～780 nm 付近を拡大した図である。

図3及び図4に示すように、第1実施例及び第2実施例の有機EL素子の波長が520～600 nm 付近の発光スペクトルの強度は、比較例の有機EL素子の発光スペクトルの強度よりも小さいことが分かる。すなわち、比較例の有機EL素子では、電子輸送層であるAlq層（ピーク波長520 nm）が発光し、第1実施例及び第2実施例に設けられた電子輸送材料であるAlq層が発光していないことが容易に推察できる。

第1実施例の有機EL素子では、電子輸送層に含有される発光材料のChloro[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrinato]Iron（3価）は、ピーク波長が750 nm（赤色）において赤色発光し、波長が800 nm以上において赤外発光するため、視感されにくいので、後述する青の色度が良好となる。なお、図3及び図4に示される第1実施例の発光スペクトルにおいて、Chloro[2, 3, 7, 8, 12, 13,

[17, 18-octaethylporphyrinato] Iron (3価) の 750 nm のピークは、発光層のピーク強度に対して強度が小さいため表われていない。

第2実施例の有機EL素子では、発光材料である5, 10, 15, 20-テトラフェニルーポルフィンニッケル(2価)は、発光スペクトルのピークが、655 nm 付近の波長に存在し、視感し難い。したがって、第1実施例及び第2実施例は、比較例よりも後述する青の色度が良好となる。

次に、第1実施例、第2実施例及び比較例の有機EL素子について、相対輝度及び色度の時間依存性について調べた。なお、相対輝度と色度は、上記発光スペクトルから求めた。

図5は、評価開始直後と200時間経過後における有機EL素子の青色発光に関する相対輝度及び色度を示した図である。図5において、200時間経過後の輝度は、評価開始直後のそれぞれの有機EL素子の輝度を1とした場合の相対値として示している。

図5に示すように、200時間経過後の相対輝度は、比較例の有機EL素子が0.54であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.95、第2実施例の有機EL素子が0.81であるので、第1及び第2実施例の有機EL素子は、比較例の有機EL素子よりも経過時間に対しての輝度の低下が少ないことが分かる。

先の図1で説明したように、発光色が青の場合、色度(x, y)のy座標の値が0に近いほど青の色度が良い。図5に示すように、評価開始直後の色度のy座標の値は、比較例の有機EL素子が0.206であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.189、第2実施例の有機EL素子が0.194であるので、第1及び第2実施例の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と比較して、青の色度が良好であることが分かる。

また、200時間経過後の色度のy座標の値は、比較例の有機EL素子が0.207であるのに対して、第1実施例の有機EL素子が0.190、第2実施例の有機EL素子が0.199であるので、200時間経過後でも第1及び第2実施例の有機EL素子の青の色度は、比較例の有機EL素子の青の色度よりも良好

であることから、比較例の有機EL素子よりも第1及び第2実施例の有機EL素子は、良好な色度が維持され、長寿命化が図られることが分かる。

(第2の実施の形態)

図6は、本発明の第2の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（有機ELディスプレイ）の概要構成を示した斜視図である。

図13に示すように、有機ELディスプレイ20は、ガラス基板11上に色変換層21と、陽極12と、正孔注入層13と、正孔輸送層14と、青色発光層15と、正孔ブロッキング層16と、電子輸送材料に発光材料を含有させた電子輸送層17と、陰極18とが順次形成され、陰極18と陽極12とが直交するように構成されている。

色変換層21は、青色発光層15の青色発光を赤色と緑色に変換する（色変換法）ためのものである。色変換層21は、例えば図示を省略したが赤色蛍光媒体と、緑色蛍光媒体と、赤色蛍光媒体及び緑色蛍光媒体を設けない領域（青色発光が照射される領域）とから構成される。赤色蛍光媒体には、例えば、4-ジシアノメチレン-4H-ピラン及び4-ジシアノメチレン-チオピランを含む材料を用いることができ、緑色蛍光媒体には、例えば、シアニンやメロシアニンを含む材料を用いることができる。赤色蛍光媒体及び緑色蛍光媒体の他の材料としては、特開平5-258860号公報に記載の材料を用いることができる。

このような色変換層21を設けることで、有機ELディスプレイ20をフルカラー表示させることができる。有機ELディスプレイ20の発光は、発光させたい青色発光層15の領域のITO電極とAl/LiF電極をそれぞれ指定して電圧を印加して行なう。

上記構成としたことで、フルカラー表示の有機ELディスプレイ20の色度を向上させ、長寿命化を図ることができる。

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の記載範囲内において、種々の変形・変更が可能である。



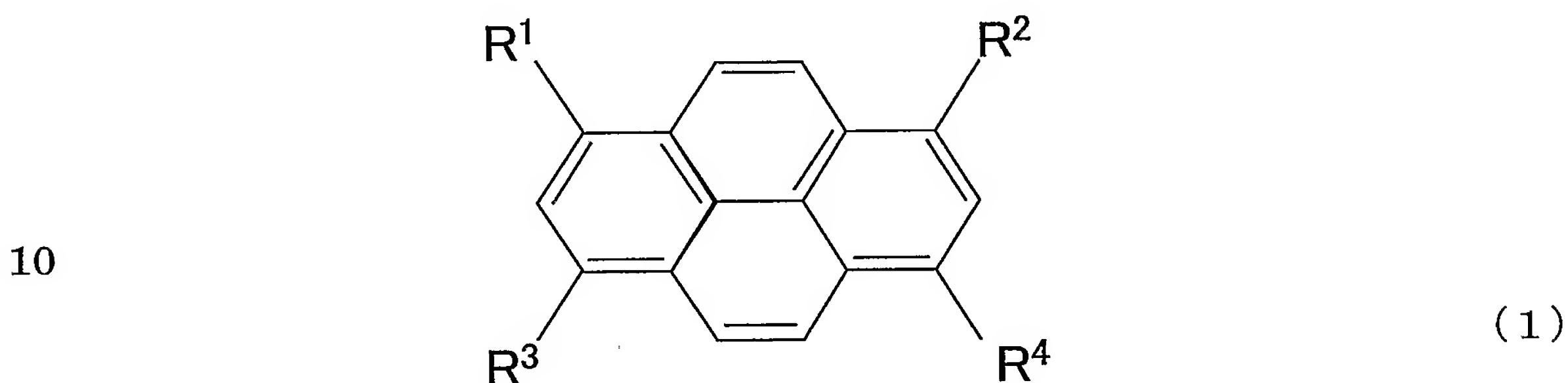
本発明によれば、正孔ブロッキング層の陰極側に、電子輸送層よりも小さいエネルギーギャップを有し、かつ555nmよりも大きい波長の光を発光する発光材料と電子輸送材料とからなる電子輸送層を設けることで、正孔ブロッキング層を越えて移動した正孔と電子とを発光材料で再結合させ、発光させて、電子輸送材料の発光を抑制して、青の色度を向上させると共に、有機EL素子の長寿命化が可能である。

## 請求の範囲

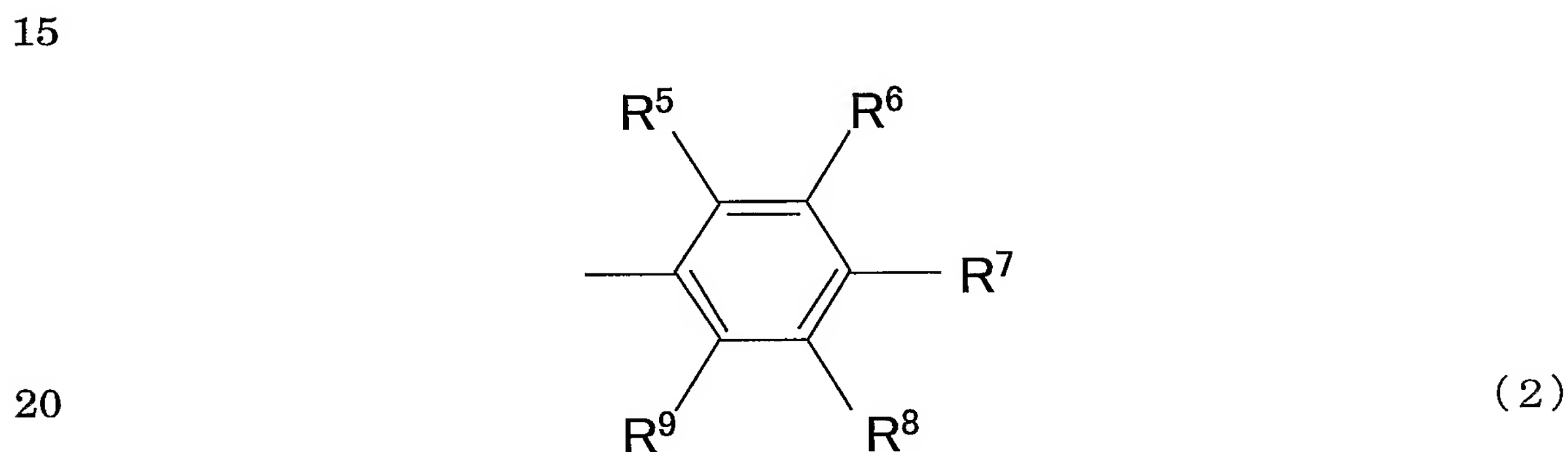
1. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成され、青色発光する青色発光層と、
- 5 前記青色発光層の陰極側に接するように形成され、前記青色発光層から前記陰極側への正孔の移動を規制する正孔ブロッキング層と、  
前記正孔ブロッキング層の陰極側に接するように形成された電子輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記電子輸送層は、電子輸送材料と、発光スペクトルのピーク波長が555 nm  
10 mよりも大きい発光材料とからなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
2. 前記発光材料のエネルギーギャップは、前記電子輸送材料のエネルギーギャップよりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネ  
15 ッセンス素子。
3. 前記発光材料の発光スペクトルのピーク波長は、赤外領域にあることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 20 4. 前記発光材料は、Chloro[2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrinato]Iron(3価)、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィンニッケル(2価)、及び4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyranからなる群のうちの少なくとも1  
25 種からなることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
5. 前記発光材料は、電子輸送層の体積に基づいて、0.01～50 vol%の範囲内で含まれることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか一項に記載の

有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 前記青色発光層の材料は、下記一般式（1）で示される1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物を含有することを特徴とする請求項1～5うちのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



但し、前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であっても良いし、異なっても良く、下記一般式（2）で示される基を表す。



但し、前記一般式（2）中、 $R^5 \sim R^9$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、少なくとも1つが置換又は無置換のアリール基を表す。

- 25
7. 前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物は、1, 3, 6, 8-テトラ（4-ビフェニル）ピレン、1, 3, 6, 8-テトラ（4-ジベンゾフラニル）ピレン、及び1, 3, 6, 8-テトラ（4-ジベンゾチオニル）ピレンからなる群のうち少なくとも一種からなることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

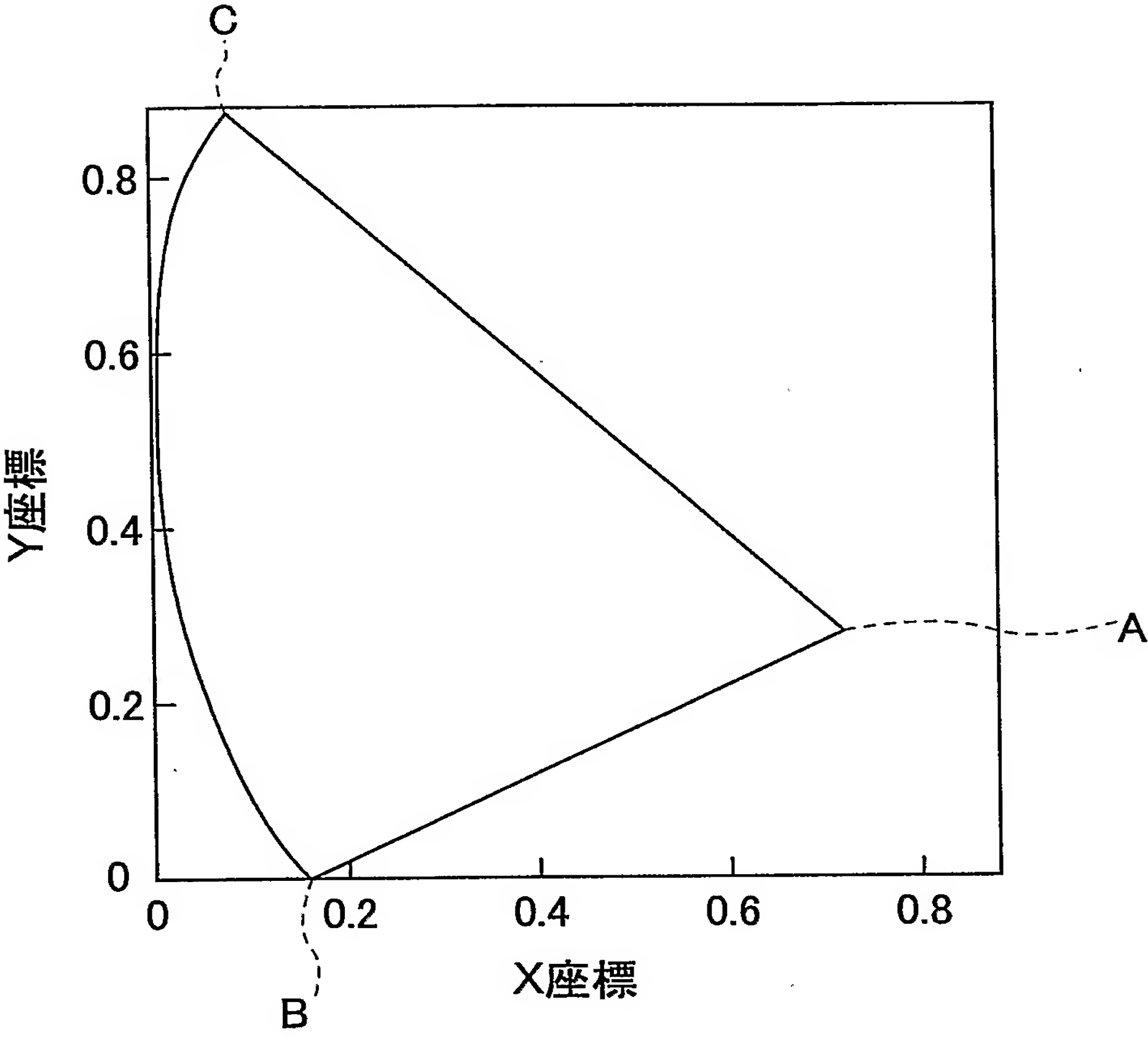
トロルミネッセンス素子。

8. 請求項1～7のうちいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

5

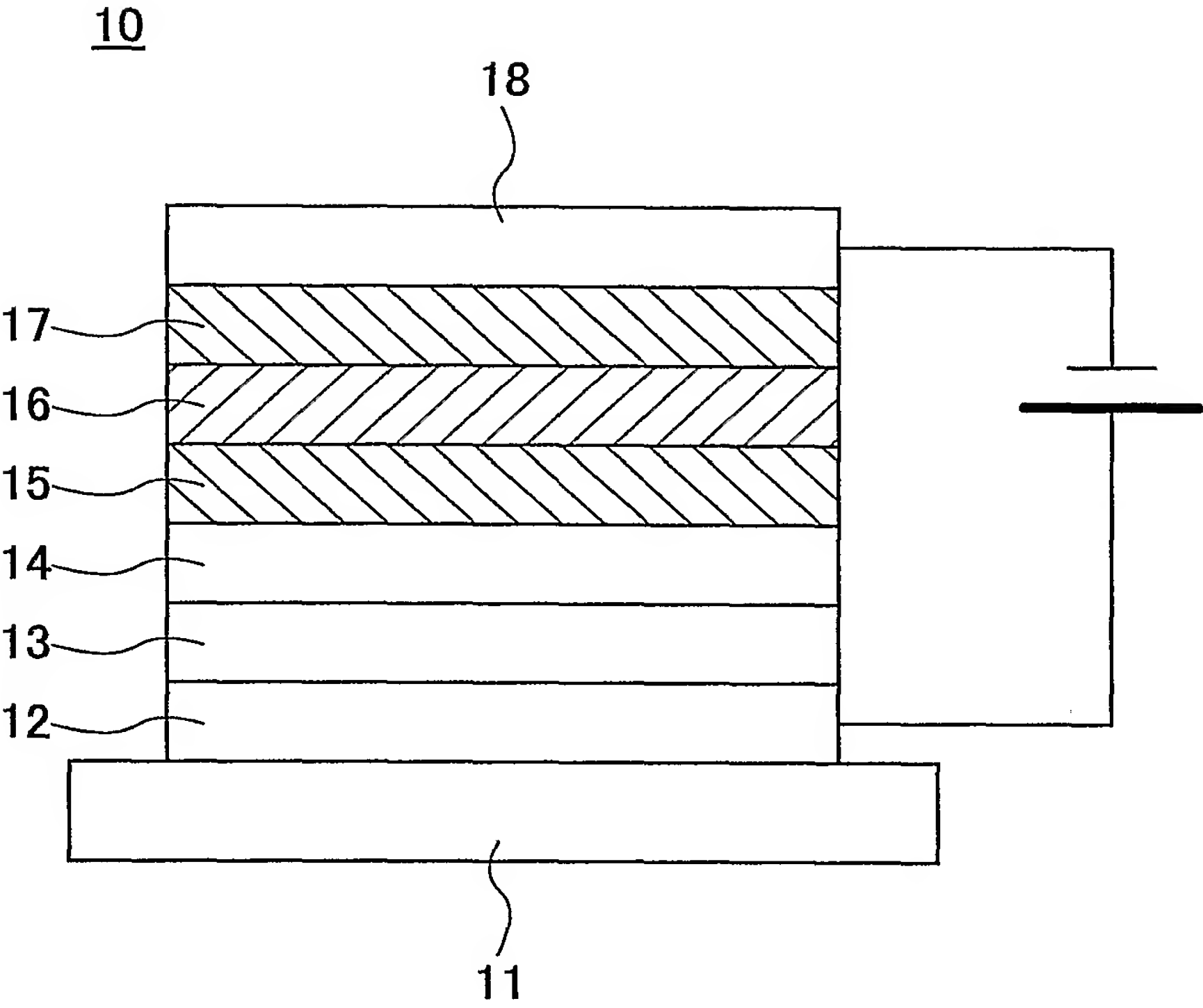
9. 前記青色発光層による青色発光を緑色と赤色とに変換する色変換層を備え、フルカラー表示することを特徴とする請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

1/6  
FIG.1



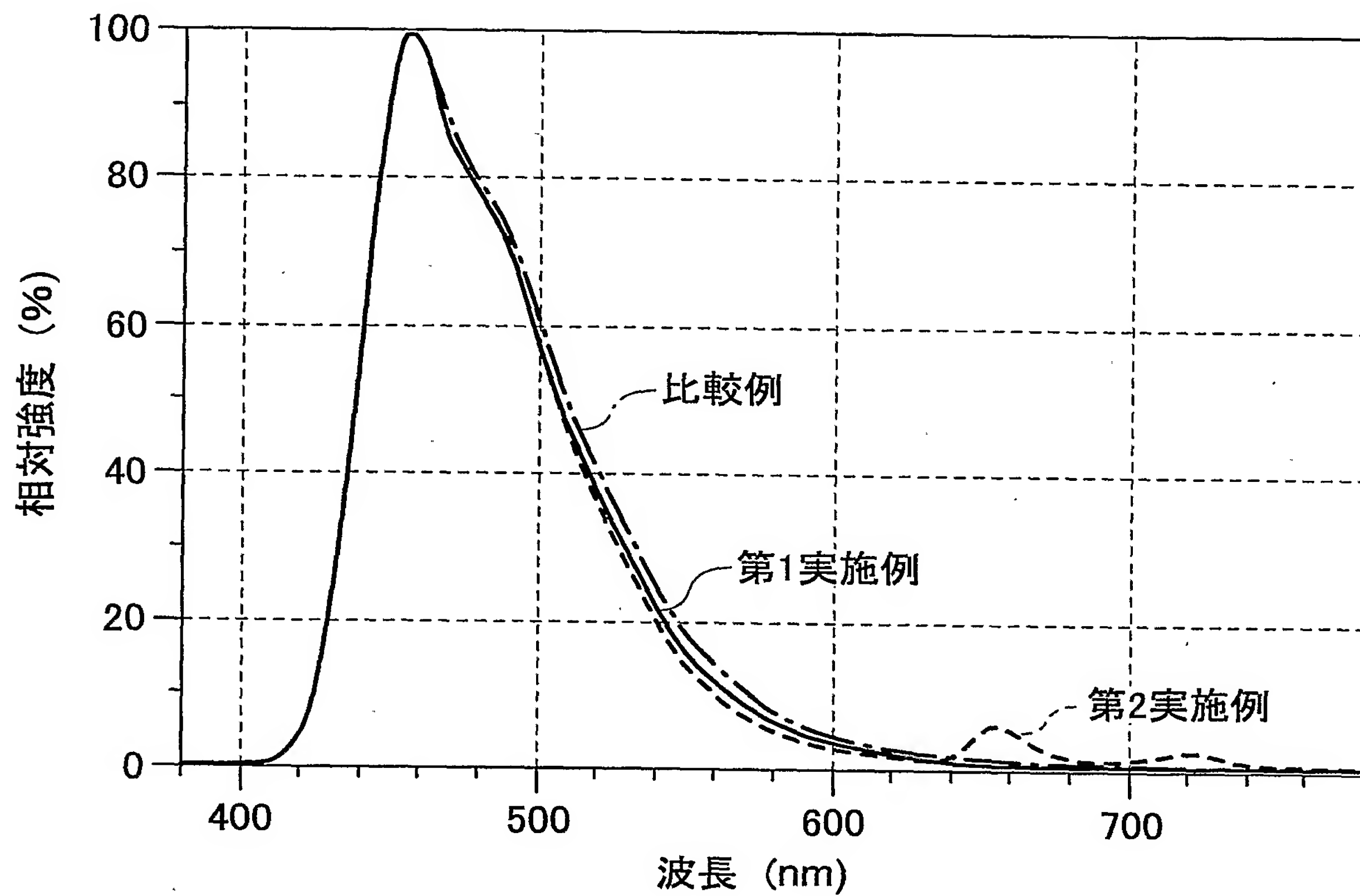


2/6  
FIG.2



3/6

FIG.3



4/6

FIG.4

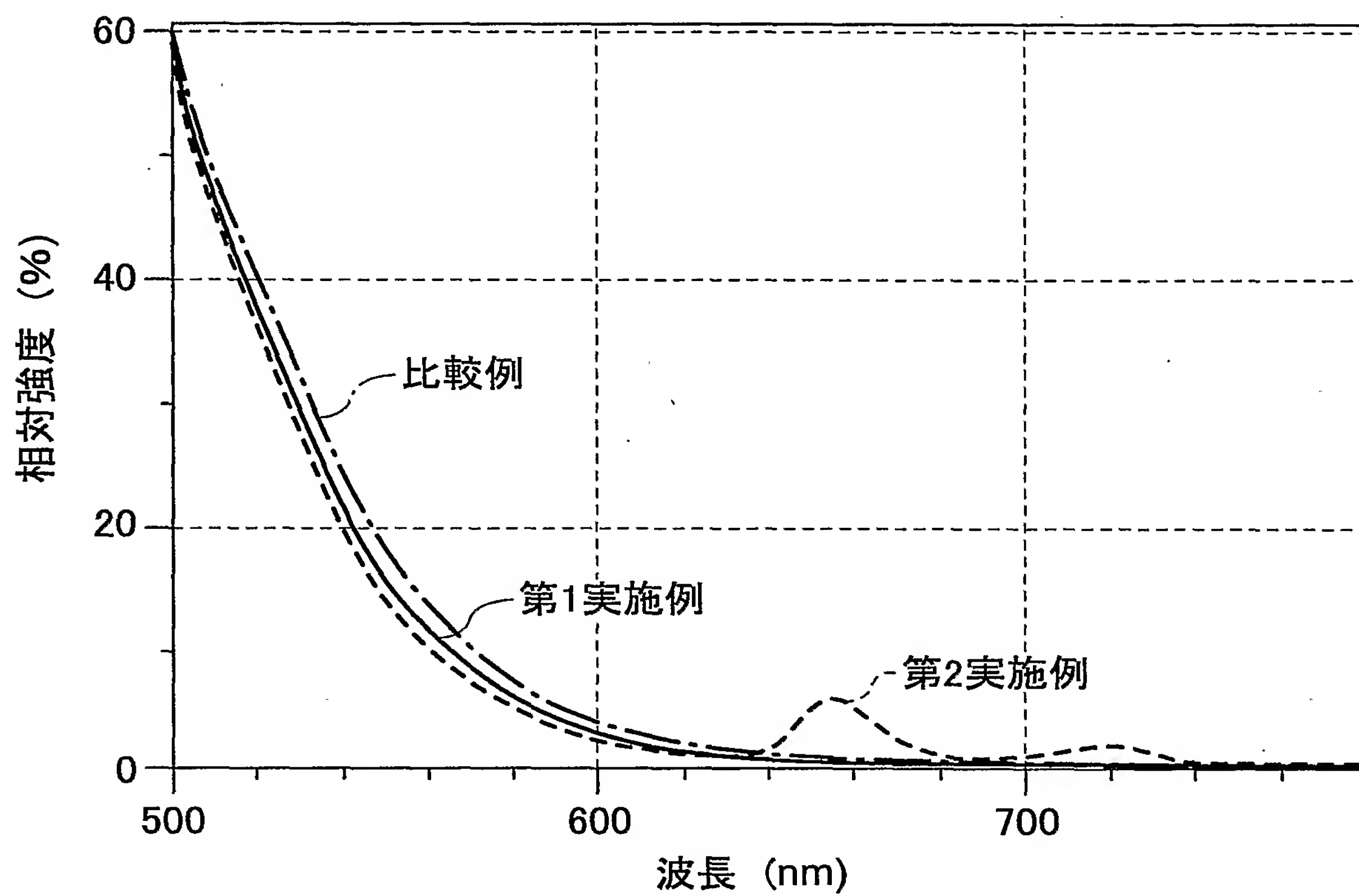
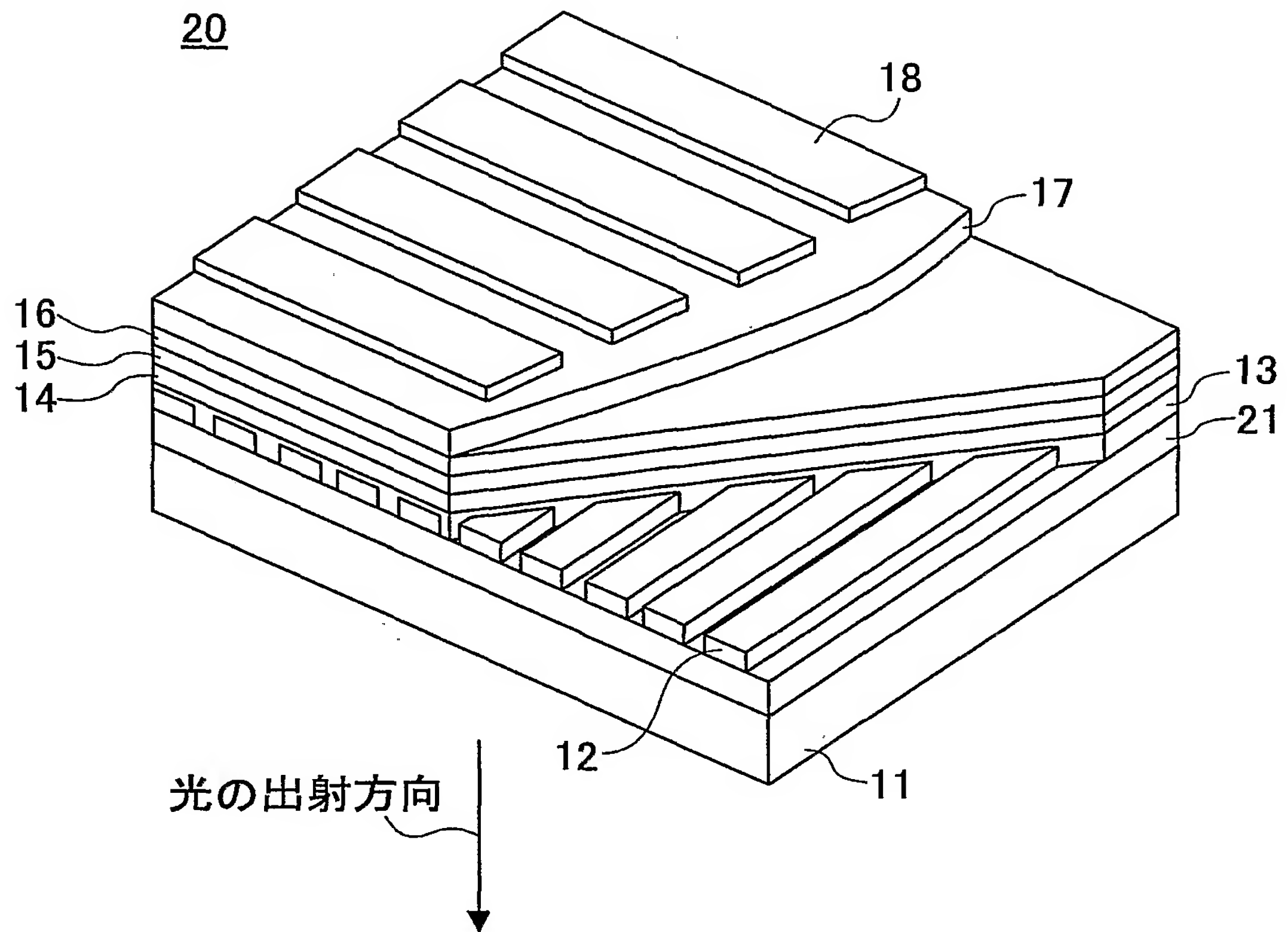


FIG.5

	相对輝度		色度	
	評価開始直後	200時間経過後	評価開始直後	200時間経過後
第1実施例	1	0.95	x=0.152 y=0.189	x=0.154 y=0.190
第2実施例	1	0.81	x=0.157 y=0.194	x=0.161 y=0.199
比較例	1	0.54	x=0.160 y=0.206	x=0.162 y=0.207

6/6

FIG.6





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004662

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/14, H05B33/12, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/00-28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 08-78163 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Par. Nos. [0037] to [0042]; Fig. 2 b (Family: none)	1-2, 5, 8 4, 6 3, 7, 9
Y	US 2003/0157365 A1 (FUJITSU LIMITED), 21 August, 2003 (21.08.03), Page 1, formula (1) & JP 2003-234190 A	6
Y	JP 2002-63988 A (Toray Industries, Inc.), 28 February, 2002 (28.02.02), Page 4, right column, [chemical formula 1] (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 August, 2004 (02.08.04)

Date of mailing of the international search report  
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004662

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-231479 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 06-207170 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 10-3990 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Page 35, left column (Family: none)	4
A		3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/14, H05B33/12, C09K11/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B33/00-28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 08-78163 A (ケミプロ化成株式会社) 1996. 03. 22, 段落【0037】～【0042】、第2図b (ファミリーなし)	1-2, 5, 8 4, 6 3, 7, 9
Y	US 2003/0157365 A1 (FUJITSU LIMITED) 2003. 08. 21, 第1頁, 化学式 (1) & JP 2003-234190 A	6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 2004

国際調査報告の発送日 17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
里村 利光

2V 9314

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-63988 A (東レ株式会社) 2002. 02. 28, 第4頁右欄【化1】 (ファミリーなし)	6
A	J P 10-231479 A (沖電気工業株式会社) 1998. 09. 02, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 06-207170 A (出光興産株式会社) 1994. 07. 26, 全文全図 (ファミリーなし)	1-9
Y A	J P 10-3990 A (出光興産株式会社) 1998. 01. 06, 公報第35頁左欄 (ファミリーなし)	4 3